

XP-002436982

(C) WPI / Thomson

AN - 1978-49213A [27]
AP - SU19752182671 19751017
TI - (O)-Aminophenol intermediates and antioxidants prepn. - by
dehydrogenation of (2)-amino derivs. of cyclohexenone in presence of
sulphur or selenium
IW - AMINOPHENOL INTERMEDIATE ANTIOXIDANT PREPARATION DEHYDROGENATE AMINO
DERIVATIVE CYCLOHEXENONE PRESENCE SULPHUR SELENIUM
IN - POLOZOV G I; TISHCHENKO I G
PA - (BELU) BELORUSSIAN LENIN UNIV
PN - SU569559 A 19770927 DW197827
PD - 1977-09-27
IC - C07C91/44
DC - B03 B05 C02 C03 E13 E14
AB - O-aminophenols: where R, H or CH₃, R₂ and R₃ alkyl or with amino gp. a
5-, 6-membered cyclic amino gp. are prepd. by dehydrogenation of
2-amino derivs. of cyclohexen-2-one with equimolecular quantity of S
or Se at 120-200 degrees C or 200-280 degrees C, respectively, for
10-20 min. with yield of 60-78%.
The o-aminophenols are used as intermediates in organic synthesis, as
antioxidant additive to synthetic oils, motor fuels, as anti-ageing
agent in plastics, rubber and resins, and in prodn. of dyes,
photographic paper, insecticides, detergents and medicinal prepn.



Государственный комитет
Совета Министров СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 569559

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 17.10.75 (21) 2182671/04

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

(43) Опубликовано 25.08.77 Бюллетень № 31

(45) Дата опубликования описания 27.09.77

(51) М. Кл.²

C 07 C 91/44

(53) УДК 547.233.07
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

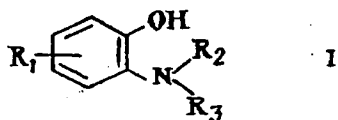
И. Г. Тищенко и Г. И. Полозов

(71) Заявитель

Белорусский ордена Трудового Красного Знамени государственный
университет им. В. И. Ленина

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ О-АМИНОФЕНОЛОВ

Изобретение относится к способу получения о-аминофенолов общей формулы.



где R_1 - водород или метил,
 R_2 и R_3 - алкильная группа,
 R_2 и R_3 - вместе с аминогруппой образуют пяти- или шестичленную циклическую аминогруппу,

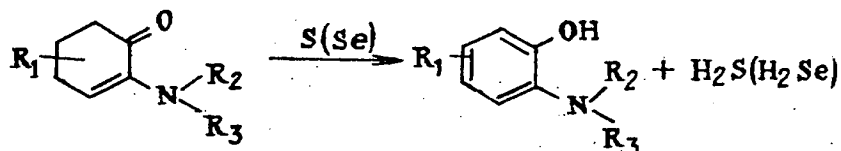
применяющихся в качестве полупродуктов тонкого органического синтеза, антиокислительных присадок к синтетическим маслам, моторным топливам, антистарителям пластмасс, каучука и резины, используемых в производстве красителей, фотобумаги, ин-

сектицидов, детергентов и лекарственных препаратов.

Известен способ получения аминокфенолов гидрированием соответствующих нитрофенолов в присутствии катализаторов гидрирования [1]. Процесс гидрирования часто ведется при повышенном давлении, требует применения специально приготовленных катализаторов и добавок, этим способом получают только аминокфенолы с первичной аминогруппой.

Цель изобретения - упрощение процесса.

Для этого синтез о-аминокфенолов формулы [I] проводят путем дегидрирования доступных 2-аминозамещенных циклогексен-2-она под действием эквивалентного количества серы или селена:



При применении серы реакцию дегидрирования проводят при 120–200°C, селена – при 200–280°C. Время реакции составляет 10–20 мин. Выход о-аминофенолов 60–78% от теории.

Описываемый способ носит общий характер, достаточно прост в исполнении и позволяет получать в зависимости от структуры взятого 2-аминоциклогексенона о-аминофенолы различной степени замещения в ароматическом кольце и у атома азота.

Пример 1. 2-Морфолинофенол.

Смесь 5,0 г (0,0276 моль) 2-морфолиноциклогексен-2-она и 0,89 г (0,0276 моль) порошкообразной серы нагревают на металлической бане при 120–200°C в течение 15 мин. При 150–160°C наблюдается интенсивное выделение сероводорода. По окончании реакции реакцию смесь перегоняют в вакууме. Получают 3,6 г (75%) о-морфолинофенола с т.кип. 145–150°C (15 мм рт. ст.) т.пл. 130°C (спирт).

Найдено, %: N 7,98.

$C_{10}H_{13}NO_2$

Вычислено, %: N 7,81.

Хлоргидрат о-морфолинофенола получают действием сухого хлористого водорода на его эфирный раствор. Т. пл. 219–220°C (спирт-эфир).

В спектре ПМР о-морфолинофенола (100 Мгц, CCl_4 , δ, ТМС) в области 6,7–7,2 м. д. наблюдается сложный мультиплет сигналов четырех протонов 1,2-дизамещенного ароматического ядра, в котором теряется сигнал фенольного протона. Протоны морфолинового цикла дают мультиплеты при 3,7–3,9 и 2,75–2,95 м.д. Соотношение интенсивностей сигналов 5:4:4.

Пример 2. 3,5-Диметил-2-метиламинофенол.

Смесь 4,6 г (0,03 моль) 3,5-диметил-2-метиламиноциклогексен-2-она и 1,0 г (0,03 моль) серы нагревают при 150–200°C в течение 15 мин, после чего реакцию смесь перегоняют в вакууме. Получают 2,8 г (62%) 3,5-диметил-2-метиламинофенола. Т. пл. 202–203°C (спирт).

Найдено, %: C 71,26; H 8,47; N 9,45.

$C_9H_{13}NO$

Вычислено, %: C 71,52; H 8,67; N 9,26.

В спектре ПМР 3,5-диметил-2-метиламинофенола (100 Мгц, CCl_4 , δ, ТМС) сигналы двух фенольных протонов в виде уширенных синглетов расположены при 6,54 и 6,34 м.д. При 2,3 и 2,24 м. д. находятся сигналы метильных групп. Двухпротонный синглет при 5,31 м. д. отвечает сигналам фенольного протона и протона аминогруппы.

Пример 3. 2-Пиперидинофенол.

Смесь 4,5 г (0,025 моль) 2-пиперидиноциклогексен-2-она и 2,0 г (0,025 моль) мелкоизмельченного селена нагревают с обратным холодильником на металлической бане при 220–280°C в течение 20 мин и затем реакцию смесь перегоняют в вакууме. Получают 2,7 г (60%) о-пиперидинофенола с т.кип. 100–105°C (5 мм), т.пл. 75°C (метанол); хлоргидрат т.пл. 173–175°C.

Найдено, %: N 7,90.

$C_{11}H_{15}NO$

Вычислено, %: N 7,93;

Пример 4. 2-Метиламинофенол.

Смесь 7,8 г (0,062 моль) 2-метиламиноциклогексен-2-она и 2,0 г (0,062 моль) серы нагревают на металлической бане при 140–200°C в течение 10 мин и перегонкой в вакууме выделяют 4,8 г (63%) о-метиламинофенола. Т.кип. 95–97°C (10 мм), т. пл. 96–97°C (бензол-петролейный эфир).

Найдено, %: N 11,65.

C_7H_9ON

Вычислено, %: N 11,37.

Аналогично из 3,5 г (0,025 моль) 2-диметиламиноциклогексенона получают 2,5 г (73%) о-диметиламинофенола. Т.кип. 82–85°C (10 мм), т. пл. 44–46°C (гексан).

Найдено, %: N 10,24.

$C_8H_{11}NO$

Вычислено, %: N 10,02.

Пример 5. 2-Диметиламинофенол.

Смесь 4,2 г (0,03 моль) 2-диметиламиноциклогексен-2-она и 2,4 г селена нагревают с обратным холодильником на металлической бане при 200–280°C в течение 20 мин и вакуумной перегонкой получают 2,1 (51%) о-диметиламинофенола. Т.кип. 73–75°C (5 мм), т.пл. 44°C (гексан).

Аналогично из 4,6 г (0,025 моль)

2-морфолиноциклогексенона получают 2,7 г (60%) о-морфолинофенола. Т.пл. 129–130°C (спирт).

Пример 6. 2-Ди-н-бутиламинофенол.

Смесь 4,5 г (0,02 моль) 2-ди-н-бутиламиноциклогексен-2-она и 0,64 г (0,02 моль) серы нагревают при 140–200°C в течение 10 мин и перегонкой реакционной смеси в вакууме получают 2,4 г (54%) 2-ди-н-бутиламинофенола. Т.кип. 130–132°C (5 мм), хлоргидрат, т.пл. 180–182°C (спирт).

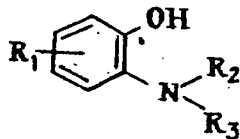
Пример 7. 2-Пирролидинофенол.

Аналогично из 1,65 г (0,01 моль) 2-пирролидиноциклогексен-2-она и 0,32 г (0,01 моль) серы получают 0,97 г (59%) 2-пирролидинофенола. Т.кип. 135–137°C (3 мм), т.пл. 109–110°C (метанол). Хлоргидрат, т. пл. 187–189°C (спирт).

Спектр ПМР (100 Мгц, CCl_4 , δ , ТМС):
7,2-6,8 (4Н, мультиплет ароматических про-
тонов), 6,70 (1 Н, фенольный протон), 3,3-
2,9 (4 Н, мультиплет) и 2,2-1,7 (4 Н,
мультиплет) — протоны пирролидинового кольца.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ получения ρ -аминофенолов об-
щей формулы



где R_1 — водород или метил,

R_2 — R_3 — алкильная группа

R_2 и R_3 — вместе с аминогруппой образуют
пяти- или шестичленную циклическую амина-
группу, отличающийся тем, что,
с целью упрощения процесса, производные
2-амино-циклогексен-2-она подвергают де-
гидрированию эквимолекулярным количеством
серы или селена при 120-280°C.

10

Источники информации, принятые во вни-
мание при экспертизе:

1. Патент ФРГ № 2240849, кл. С 07 С,
опубл. 14.03.76.

Редактор В. Дибобес

Составитель А. Анисимов

Техред З. Фанта Корректор М. Демчик

Заказ 2966/15

Тираж 553

Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета Совета Министров СССР
по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4